

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-29690

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 21 C 3/02

識別記号

庁内整理番号  
7921-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ リグノセルロース材料のバルブ化法

① 特 願 昭55-104250

② 出 願 昭55(1980)7月31日

⑦ 発 明 者 桑田利正  
岩国市飯田町2-8-1 山陽国  
策パルプ株式会社内

⑧ 発 明 者 上埜武夫  
岩国市飯田町2-8-1 山陽国  
策パルプ株式会社内

⑦ 発 明 者 金子佳弘

岩国市飯田町2-8-1 山陽国  
策パルプ株式会社内

⑧ 発 明 者 伊藤等

岩国市飯田町2-8-1 山陽国  
策パルプ株式会社内

① 出 願 人 山陽国策パルプ株式会社  
東京都千代田区丸の内1丁目4  
番5号

④ 代 理 人 弁理士 野間忠夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

リグノセルロース材料のバルブ化法

2. 特許請求の範囲

- 1 リグノセルロース材料を密閉容器中でテトラハイドロアンスラキノンの存在下にポリサルファイドを含むアルカリ液でバルブ化することを特徴とするリグノセルロース材料のバルブ化法。
- 2 予め蒸解液にテトラハイドロアンスラキノンを添加する特許請求の範囲第1項記載のリグノセルロース材料のバルブ化法。
- 3 予めリグノセルロース材料にテトラハイドロキノンを添加する特許請求の範囲第1項記載のリグノセルロース材料のバルブ化法。
- 4 クラフト法蒸解液中の硫化ソーダを触媒を用いて酸化して得たポリサルファイドを含むアルカリ液を蒸解液とする特許請求の範囲第1項記載のリグノセルロース材料のバルブ化法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は木材及び禾本科植物の如きリグノセルロース材料をアルカリ性バルブ化(以下、「蒸解」と略記する)する技術に関するものであり、更に詳しくは蒸解におけるバルブ収率の向上及び脱リグニンの促進をより一層高めるために特定の蒸解助剤を添加する方法を開発したものである。

蒸解においてはリグノセルロース材料中のセルロース及びヘミセルロースなどの炭水化物の損失を最小限に押えながら脱リグニンをより迅速に、或いは選択的に行なわせることがバルブ収率向上のために極めて重要である。そこで炭水化物、特にヘミセルロースを安定化させるためにその末端基を還元させるか、若しくは酸化させるかの方法が種々提案されており、前者の例としては水素化ホウ素ナトリウムを用いる方法が、後者の例としてはポリサルファイドを用いる方法が夫々代表的な方法としてよく知られている。

ポリサルファイドを使用することは TAPPI Vol. 43, No. 1, P 45~48 (1960) などで紹介され

ている様にKP蒸解液に硫黄を添加することによってポリサルファイドを造り、パルプ収率の向上を図るものである。しかし、この方法は系外から硫黄を添加するのであるからナトリウムと硫黄のバランスが崩れるので脱硫などの設備が必要となるため設備費が高む欠点を有している。

最近では触媒を使用して硫化ソーダを酸化してポリサルファイドを製造する方法が種々提案されている。例えばTAPPI Vol. 56, No. 5, P112~114(1973)には触媒として二酸化マンガンを用的方法が示されており、またPULP and PAPER, CANADA, Vol. 76, I 272~275(1975)にはモキシー触媒を用いる方法が示されている。また特開昭54-151602号公報にはナフトキノンスルホン酸を触媒として用いる方法が開示されている。

之等の触媒を用いる方法は上述のナトリウムと硫黄とのバランス問題解消のために開発されたのであるが、硫化ソーダの濃度、副反応に基因する一部チオ硫酸ソーダの生成などのためにポリサル

酸化効果が飛躍的に向上するのであるが、このことは添付の図面に示した様にTHAQ混在下でポリサルファイドの熱アルカリ下での分解が緩和されることにあり、ポリサルファイド生成に限度のある触媒を用いてポリサルファイドに酸化する方法において本発明は特に有利である。図面は130℃でのアルカリ液中におけるポリサルファイド分解例を示すもので、曲線ⅠはポリサルファイドにTHAQを加えた場合、曲線Ⅱはポリサルファイドにアンスラキノンを加えた場合、曲線Ⅲはポリサルファイドのみの場合における加熱時間とポリサルファイド量との関係を示したデータである。

ポリサルファイドとアンスラキノン類との組合わせについては紙パルプ技術協会主催のポリサルファイド蒸解セミナー(1979年5月30日実施)のテキスト第65~79頁に記載されている様にポリサルファイドとアンスラキノンとの組合わせについて報告されている。この方法によると収率向上効果はポリサルファイドとアンスラキノン夫々の効果が組合わせによつて総和として出て来ると

アイドの生成に限度があり、前述した硫黄添加ポリサルファイドの場合程の効果が出難いという欠点を有している。

一般にポリサルファイドは熱アルカリに不安定であつて分解し易い性質を有している。従つて温度の比較的低い蒸解の初期にはヘミセルロースの安定化反応などには有効に働くが、昇温が進む段階ではポリサルファイドが分解して可成りの部分が無効になる。

従つてポリサルファイドのヘミセルロース安定化、収率向上などの効果も期待する程出難い。そのため本発明者達はポリサルファイド法の効果を十分に発揮させる方法の探索のため鋭意研究を重ねた結果、1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロアンスラキノン(以後、THAQと略記する)をポリサルファイド含有液に混在させることにより、この目的を達成出来ることを見出し本発明に到達した。

THAQをポリサルファイド含有液に混在させることによつてポリサルファイドのヘミセルロース安

定化効果は飛躍的に向上するのであるが、このことは添付の図面に示した様にTHAQ混在下でポリサル

ファイドの熱アルカリ下での分解が緩和されることにあり、ポリサルファイド生成に限度のある触媒を用いてポリサルファイドに酸化する方法において本発明は特に有利である。図面は130℃でのアルカリ液中におけるポリサルファイド分解例を示すもので、曲線ⅠはポリサルファイドにTHAQを加えた場合、曲線Ⅱはポリサルファイドにアンスラキノンを加えた場合、曲線Ⅲはポリサルファイドのみの場合における加熱時間とポリサルファイド量との関係を示したデータである。

アンスラキノンはアルカリ性パルプ化液に不溶であり、パルプ化進行に伴つて木材から溶出した糖類(還元性)などと反応してアルカリ可溶性のアンスラヒドロキノンに変化し、始めて可溶性となるのである。

一方、THAQはアルカリ可溶性であり、キノン類によるポリサルファイドの安定化がパルプ化の初期において特に重要であるが、この時期に溶液状態でパルプ化液に存在するTHAQの場合にはその効果が特に大であることは容易に考察出来る現象である。

一方、最近ではアンスラキノン系化合物をKP,

ソーダパルプなどのアルカリパルプ化の蒸解助剤として添加する方法、例えば特公昭53-45404号、特開昭52-155202号、特公昭55-1398号などが知られている。

前述したポリサルファイド蒸解セミナーでのポリサルファイドとアンスラキノンとの組合わせはアンスラキノンの蒸解助剤としての効果を期待したもので、THAQもこの種の助剤として特に有効である。

本発明方法において、この助剤としてヘミセルロースの安定化、脱リグニン促進などの効果が全く損なわれることのないことは勿論である。

以下に本発明の効果を更に具体的に詳しく説明するために実施例を示す。

#### 実施例

国内産広葉樹チップ絶乾800gを5L静置オートクレープに詰めポリサルファイド対チップ1.0%（硫黄として）活性アルカリ対チップ16%のポリサルファイド蒸解液とTHAQ対チップ0.05%を液比4になる様に添加し昇温120分、最高温度165℃

で90分間蒸解した。

比較のために硫化度30%活性アルカリ16%のKP、KP+THAQ（対チップ0.05%）、KP+アンスラキノン（対チップ0.05%）、ポリサルファイド+アンスラキノン（対チップ0.05%）の各蒸解結果も併せて次表に示す。

表 ポリサルファイド蒸解にTHAQを添加した効果

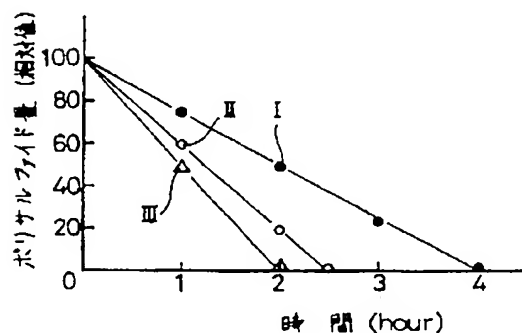
	実施例	比較例		
	ポリサルファイド+THAQ	ポリサルファイド	KP+THAQ	KP
未蒸パルプ収率(%)	53.5	51.3	51.2	50.1
・ K値	12.0	13.0	12.2	13.3
・ 相対粘度	13.4	12.7	13.0	12.5

	比較例			
	ポリサルファイド+アンスラキノン	KP+アンスラキノン		
未蒸パルプ収率(%)	52.3	51.0		
・ K値	12.3	12.5		
・ 相対粘度	13.0	12.9		

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は130℃のアルカリ液中におけるポリサルファイド分解例を示すもので、曲線ⅠはポリサルファイドにTHAQを加えた場合、曲線Ⅱはポリサルファイドにアンスラキノンを加えた場合、曲線Ⅲはポリサルファイドのみの場合における加熱時間とポリサルファイド量との関係を示したデータである。



特許出願人 山陽国策パルプ株式会社

代理人 弁理士 野間 忠 夫

弁理士 野間 忠 之

手 続 補 正 書

昭和55年9月8日

特許庁長官 鳥 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

特 願 昭 55 - 104250 号 ✓

2. 発明の名称

リグノセルロース材料のパルプ化法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

名 称 (234) 山陽国策パルプ株式会社

取締役社長 池 田 俊 一 郎

4. 代 理 人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

永楽ビル 234号室 電話214-2861番(代)

氏 名 (6483) 弁護士 野 間 忠 天

住 所 同 所

氏 名 (7010) 弁護士 野 間 忠 之

5. 自 発 訂 正

特許庁

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書中の下記の点を補正致します。

(1) 第6頁第6行目

「相和」とあるを

「能和」と補正致します。